УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР
А. И. Заиченко
20.12.76 № 1328-76, № 1533-76, № 1542-76
18.11.77 № 1783-77, № 1794-77, № 1803-77

Методические указания по определению *симм*-триазинов (симазина, атразина, прометрина, пропазина, играна, карагарда, метопротрина, метазина, семерона, мезоранила) в зерне, фруктах, овощах, почве, воде хроматографическими методами*

Краткая характеристика препаратов. Симазин – 2-хлор-4,6-бис-(этиламино)-*симм*-триазин (синонимы: приматол-С, газатон, Г-27692, бладекс, видекс, цитразин). Эмпирическая формула препарата $C_7H_{12}ClN_5$, молекулярная масса 201,7. Симазин – белое кристаллическое вещество

---

* Настоящие методические указания подготовлены по следующим утвержденным заместителем Главного государственного санитарного врача СССР А. И. Заиченко материалам:
1) Л. И. Лещинская, К. Ф. Новикова, Л. И. Хлюнина (ВНИИ химических средств защиты растений) Определение остаточных количеств триазиновых гербицидов (симазина, атразина, пропазина, прометрина и примагола-М) в зерне кукурузы в воде методом ГЖХ, № 1542—76, 20.12.1976;
2) Л. Д. Микадзе, В. И. Кофанов (ГрузНИИ защиты растений) Газохроматографический метод определения карагарда в почве, винограде, виноградном соке, № 1328—76, 20.12.1976;
3) М. С. Петросян, С. Г. Геворкян, Д. Б. Гиренко, Н. А. Мовсетян (ВНИИГИНТОКС) Хроматографические методы определения семерона, мезоранила, карагарда в яблоках, капусте и воде, № 1803—77, 18.11.1977;
4) А. Д. Якубович, Ю. С. Баранов, М. А. Клисенко (ВНИИ эфиромасличных культур) Определение симазина, атразина, прометрина и играна в эфирных маслах и маслосодержащем сырье методом газожидкостной хроматографии, № 1794—77, 18.11.1977;
5) М. С. Петросян, Ж. С. Степанян, А. Е. Василенко, Ж. Л. Арутюнян (Арм. филиал ВНИИГИНТОКС) Определение карагарда в воде, почве и фруктах (яблоки) методом ТСХ, № 1533—76, 20.12.1976;
6) Л. Д. Микадзе (ГрузНИИ защиты растений) Определение карагарда в почве и мандаринах методом хроматографии в тонком слое, № 1783—77, 18.11.1977;
7) Л. И. Лещинская, К. Ф. Новикова, Е. И. Косачева (ВНИИХСЗР) Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симазина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезоранила, метазина и метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией, № 2145—80, 28.01.1980;
8) Э. И. Бабкина, А. А. Сиверина (ИЭМ) дополнения.

gost.e-ecolog.ru

без запаха, т. пл. 225—227°С. Плохо растворяется в воде и органических растворителях. Малолетуч, давление паров $6{,}1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Симазин устойчив в сухом состоянии при комнатной температуре в присутствии воды, в слабокислой или слабоосновной среде. При повышенных температурах в кислых и щелочных средах подвергается гидролизу. Применяется в качестве гербицида, содержащего 80 и 50 % действующего вещества. ДОК симазина во фруктах 0,2 мг/кг, в винограде 0,05, в зерновых 1,0 мг/кг.

Атразин – 2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазин (синонимы: принматол-А, гезаприм, аатрекс, Г-30027). Эмпирическая формула препарата $C_8H_{14}ClN_5$, молекулярная масса 215,7. Атразин – бесцветный кристаллический порошок, не имеющий запаха, т. пл. 173—175 °С. Атразин плохо растворим в воде и слабо – в органических растворителях. Малолетуч, давление паров $3{,}0 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. при 20 °С. В сухом виде, в водной суспензии при нейтральной, слабокислой или щелочной реакции при комнатной температуре атразин стабилен. При более высоких температурах в присутствии воды при кислой или щелочной реакции подвергается гидролизу. При облучении ультрафиолетовыми лучами и солнечным светом разлагается. Применяется в качестве гербицида, содержащего 50 % действующего вещества. ДОК атразина в зерновых, фруктах, овощах 0,1 мг/кг; мясе, яйцах – 0,02 мг/кг. В молоке остаточные количества препарата не допускаются.

Прометрин – 2-метилмеркапто-4,6-бис-(изопропиламино)-*симм*-триазин (синонимы: гезагард, капарол, Г-34161). Эмпирическая формула $C_{10}H_{19}N_5S$, молекулярная масса 241,4. Препарат – белое кристаллическое вещество без запаха, т. пл. 118—120 °С. В воде растворим лучше, чем хлортриазины. В большинстве органических растворителей растворим хорошо. Давление паров $10 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В сухом состоянии, в виде суспензий водных, в нейтральной, слабокислой или щелочной среде при комнатной температуре прометрин устойчив. При повышенных температурах гидролизуется водой в кислой или щелочной среде. Применяется в качестве гербицида, содержащего 50 % действующего вещества. ДОК прометрина в овощах, картофеле 0,1 мг/кг; в моркови остаточные количества прометрина не допускаются.

Игран – 2-метилмеркапто-4-этиламино-6-трет-бутиламино-*симм*-триазин (синонимы: тербутрин, пребан, ГС-14 260). Эмпирическая формула играна $C_{10}H_{19}N_5S$, молекулярная масса 241,4. Это белое кристаллическое вещество без запаха, т. пл. 104—105 °С. В воде растворим, как прометрин. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. В сухом состоянии стабилен. При повышенных температурах в щелочной или кислой среде гидролизуется водой. Применяется в качестве гербицида, содержащего 50 % действующего вещества.

Пропазин – 2-хлор-4,6-бис-(изопропиламино)-*симм*-триазин (синонимы: гезамил, приматол-II милогард, Г-30028). Эмпирическая формула $C_9H_{13}ClN_5$, молекулярная масса 229,7. Растворимость в воде 8,6 мг/л. Плохо растворим в большинстве органических растворителей. ДОК пропазина в зерновых 0,2 мг/кг; в моркови остаточные количества препарата не допускаются.

Метопротрин – 2-метилмеркапто-4-изопропиламино-6-(3-метоксипропиламино)-*симм*-триазин (синонимы: гезаран, Г-36393). Эмпирическая формула $C_{11}H_{21}N_5OS$, молекулярная масса 271,4. Белые кристаллы с т. пл. 68—70 °С. Хорошо растворим в органических растворителях. Растворимость в воде при 20 °С – 320 мг/л. Давление паров при 20 °С – $2{,}85 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

Метазин – 2-N-метил-N-цианоамино-4,6-бисизопропиламино-*симм*-триазин. Эмпирическая формула $C_{11}H_{19}N_7$, молекулярная масса 249,4. Белые кристаллы с т. пл. 112—115 °С. Хорошо растворим в органических растворителях. Растворимость в воде 10 мг/л. ДОК метазина в картофеле – 0,5 мг/кг.

Семерон – 2-метилмеркапто-4-метиламино-6-изопропиламино-*симм*-триазин (синонимы: десметрин, Г-34360). Эмпирическая формула $C_8H_{15}N_5S$, молекулярная масса 213,3. Хорошо растворим в органических растворителях. Растворимость в воде 580 мг/л. ДОК семерона в капусте 0,05 мг/кг.

Мезоранил – 2-азидо-4-изопропиламино-6-метилтио-*симм*-триазин (синонимы: азипротрин, орасоран). Эмпирическая формула препарата $C_7H_{11}N_7S$, молекулярная масса 225,3. Мезоранил хорошо растворим в органических растворителях. Растворимость в воде 75 мг/л. ДОК мезоранила в овощах 0,2 мг/кг.

Хлоркарагард – 2-хлор-4-этиламино-6-трет-бутиламино-*симм*-триазин (синонимы: приматол-М, гардоприм, ГС-13529). Эмпирическая формула $C_9H_{16}ClN_5$, молекулярная масса 229,7.

Метоксикарагард – 2-метокси-4-этиламино-6-трет-бутиламино-*симм*-триазин (синонимы: ГС-14259). Эмпирическая формула $C_{10}H_{19}N_5O$, молекулярная масса 225,3.

Карагард – технический препарат, представляющий собой смесь 25 % хлоркарагарда и 25 % метоксикарагарда. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. ДОК карагарда в семечковых и винограде 0,1 мг/кг.

Методика определения атразина, играна, карагарда, мезоранила, прометрина, пропазина, семерона, симазина в зерне кукурузы, яблоках, винограде, мандаринах, капусте, почве, воде газо-жидкостной и тонкослойной хроматографией

Основные положения

Принцип метода. Метод основан на экстракции препаратов органическим растворителем, очистке экстрактов путем перевода препаратов в ионизированную форму и последующего определения газо-жидкостной хроматографией с термоионным детектором или тонкослойной хроматографией.

Метрологическая характеристика метода газо-жидкостной хроматографии приведена в табл. 1.

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода газо-жидкостной хроматографии при определении *симм*-триазинов

Анализируемая проба	Пестицид	Нижний предел обнаружения, мг/кг	Среднее значение степени определения $\bar{c}$, %	Доверительный интервал среднего при $n = 5$ и $\alpha = 0,95$, %
1	2	3	4	5
Масло лаванды	Игран	0,2	77,0	77,0 ± 6,4
	Прометрин	0,2	70,0	70,0 ± 3,1
	Симазин	0,1	85,0	85,0 ± 9,5
Растительное сырье лаванды	Игран	0,04	77,6	77,6 ± 3,5
	Прометрин	0,04	74,4	74,4 ± 3,7
	Симазин	0,02	75,3	75,3 ± 3,2
Масло кориандра	Атразин	0,1	85,0	85,0 ± 9,5
	Симазин	0,1	85,0	85,0 ± 11,8
Растительное сырье кориандра	Атразин	0,02	75,3	75,3 ± 3,0
Зерно кукурузы	Пропазин	0,04	90,7	90,7 ± 11,2
	Атразин	0,04	90,7	90,7 ± 10,1
	Симазин	0,04	83,9	83,9 ± 12,6
	Прометрин	0,04	87,0	97,0 ± 10,3
Вода	Пропазин	0,001	86,3	86,3 ± 6,1
	Атразин	0,001	87,0	87,0 ± 6,3
	Симазин	0,001	85,6	85,6 ± 7,4
	Прометрин	0,001	81,9	81,9 ± 7,6
Виноградный сок, зеленая масса	Карагард	0,05	90,0	90,0 ± 5,0

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Почва	Симазин	0,05	84,9	84,9 ± 6,9
	Атразин	0,05	79,0	79,0 ± 7,2
	Пропазин	0,05	79,0	79,0 ± 16,1
	Прометрин	0,05	**83,5**	83,5 ± 6,6
	Метопротрин	0,08	**87,6**	87,6 ± 14,0
	Мезоранил	**0,1**	**80,3**	80,3 ± 7,2
	Симерон	**0,05**	**83,3**	83,3 ± 6,6
	Метазин	0,05	**80,7**	80,7 ± 8,4
	Карагард	0,01	**90,0**	90,0 ± 5,0

Нижний предел определения тонкослойной хроматографией 0,1 мг/кг. Степень определения составляет 82 ± 4,8 %.

Реактивы и растворы. Стандартные растворы симм-триазинов в гексане [2, 3], гексане и этаноле (1 : 1) [4], ацетоне [1] с концентрацией соответственно 100, 10 и 1 мкг/мл. Гексап х. ч. перегнанный [2—5]. Хлороформ медицинский [2—5]. Ацетон ч. д. а. [1, 4]. Бензол х. ч. [1]. Этилацетат х. ч. [1]. Диэтиловый эфир для наркоза [4]. Ацетонитрил х. ч. [3]. Спирт этиловый, ректификат [1, 4]. Хлористый натрий, насыщенный раствор [4]. Сульфат натрия безводный [1—5]. Соляная кислота 0,5 н. [1], 0,1 н. [2, 3, 5]; 1 н. [4]. Едкий натр 0,5 н. [I, 2, 3, 5], 1 н. [4]. Уголь активированный марки БАУ [2]. Окись алюминия II степени активности [2]. Окись алюминия нейтральная, II степени активности по Брокману [1]. Азот особой чистоты [1—4]. 5 % метилсиликонового каучука SE-30, нанесенного на хроматон-N-AW (0,16—0,20 мм) [3, 4]. 3 % версамида 900, нанесенного на хроматон-N-AW (0,16—0,20 мм) [3]. 5 % XE-60, нанесенного па хроматон-N-AW (0,16—0,20 мм) [2]. 2,5 % карбовакса 20М и 2,5 % Апьезона L или 2 % ПДЭГС, нанесенного на хроматон-N-AW, промытый кислотой и силанизированный HMDS (0,16—0,20 мм) [1, 7]. Силикагель КСК 100 мещ [3]. Пластинки «Силуфол» [5].

Проявляющие реагенты: № 1 – смесь равных объемов 0,4 %-ного ацетонового раствора бромфенолового синего и 2 %-ного водного раствора азотнокислого серебра; 4 %-ный водный раствор лимонной кислоты [5]; № 2 – 0,2 г о-толидина растворяют в 2 м уксусной кислоты; 0,8 г KI растворяют в 2 мл дистиллированной воды, смешивают растворы и доводят водой до 200 мл, фильтруют через бумажный фильтр, хранят в холодильнике; № 3 – 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 25 мл воды; 0,05 г бромтимолового синего растворяют в 5 мл ацетона; растворы смешивают и доводят объем жидкости ацетоном до 100 мл [6].

Приборы и посуда. Газовый хроматограф с термоионным детектором («Цвет-5», «Цвет-106», «Газохром» и другие модели) [1—4]. Гомогенизатор или кофемолка. Ротационный испаритель. Колонки хроматографические 16 × 2 см [1], 25 × 2 см [2]. Микрошприц МШ-10 [1—4]. Встряхиватель универсальный АВУ-1. Колбы конические. Воронки делительные. Колбы грушевидные на шлифах емкостью 14,5; 19; 29 мл. Баня водяная. Пипетки на 1 п 5 мл. Пробирки с притертыми пробками. Камеры для хроматографирования. Стеклянные пластинки размером 9 × 12 см.

Подготовка к определению. *Приготовление колонки для очистки экстракта.* В узкую часть хроматографической колонки помещают тампон из обезжиренной ваты и наполняют окисью алюминия (высота слоя 7 см) и активированным углем БАУ (высота слоя 4 см).

Приготовление пластинок. Тщательно перемешивают 14 г силикагеля, 1 г $CaSO_4 \cdot 2H_20$ и 40 мл дистиллированной воды. Массу наносят равномерно на 6—7 пластинок размером 9 × 12 см.

Получение хлора. В эксикаторе смешивают равные объемы 3 %-ного раствора $KMnO_4$ и 12 %-ного HCl.

Ход анализа. *Экстракция симазина, пропазина, атразина, прометрина, играна и очистка экстракта из воды* [1]. Пробу 1 л анализируемой воды помещают в делительную воронку на 1,5 л, пипеткой добавляют в воду 0,5 н. NaOH до pH 8—9 и экстрагируют гербициды хлороформом порциями по 50 мл 4 раза. Объединенные экстракты сушат безводным сульфатом натрия (10 г). Экстракт фильтруют небольшими порциями в грушевидную колбу на 30 мл. Каждую порцию фильтрата упаривают с помощью ротационного испарителя до 1—2 мл, последнюю порцию упаривают досуха.

Экстракция симазина, пропазина, атразина, прометрина, играна и очистка экстракта из зерна кукурузы [1]. Навеску зерна кукурузы 25 г, измельченную с помощью кофейной мельницы, помещают в круглодонную колбу на 250 мл, заливают 50 мл этилацетата и экстрагируют в течение 30 мин на механическом встряхивателе. Экстракт фильтруют в круглодонную колбу на 250 мл. Экстракцию повторяют еще 2 раза этим же количеством растворителя. Объединенный экстракт упаривают до объема 1—2 мл при помощи ротационного вакуумного испарителя. Остаток количественно при помощи ацетона переносят в пробирку. Ацетон упаривают до объема 2 мл и переносят количественно на хроматографическую колонку, заполненную окисью алюминия с высотой слоя 15 см. Гербициды элюируют со слоя сорбента 100 мл этилацетата со скоростью 60 кап/мин. Элюат собирают в круглодонную колбу. Растворитель упа-

ривают с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 1—2 мл, затем количественно с помощью ацетона переносят остаток в пробирку. Ацетон из пробирки упаривают на горячей водяной бане. Следы растворителя отдувают слабым током воздуха. К сухому остатку добавляют пипеткой 2 мл ацетона. Пробирку закрывают притертой пробкой, тщательно обмывают стенки растворителем и вводят в хроматограф 2 мкл полученного раствора.

Экстракция прометрина, играна, и очистка экстракта эфирных масел [4]. Навеску эфирного масла 10 мл растворяют в 50 мл этанола. Колбу закрывают пробкой, встряхивают, оставляют на 30 мин. Затем добавляют 10 мл 1 н. соляной кислоты, 15 мл насыщенного раствора хлористого натрия, 50 мл дистиллированной воды. Весь раствор количественно переносят в делительную воронку на 1 000 мл. Раствор на воронке промывают 3 раза по 30 мл смеси гексаиа и эфира (7 : 1). Промытый нижний водный слои подщелачивают 10 мл 1 н. едкого натра до pH 7—8 и экстрагируют *симм*-триазины хлороформом трижды на 50 мл. Экстракты объединяют, высушивают над безводным сульфатом натрия и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани не выше 50 °С. Колбу смывают 1 мл смеси гексана и этанола (1 : 1) и аликвоту вводят в хроматограф.

Экстракция симазина, атразина и очистка экстракта из эфирных масел. Навеску эфирного масла 10 мл растворяют в 50 мл ацетонитрила. Колбу закрывают пробкой, встряхивают и оставляют на 30 мин. Затем в колбу добавляют 10 мл 1 н. соляной кислоты. Смесь переносят в делительную воронку на 1 л и промывают трижды по 30 мл смеси гексана и эфира (7 : 1), отделяя каждый раз верхний слой. Промытый нижний слой подщелачивают 10 мл 1 н. едкого натра до pH 7—8 и прибавляют 15 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 50 мл дистиллированной воды и экстрагируют трижды по 50 мл хлороформа. Экстракты объединяют, высушивают над безводным сульфатом натрия и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани 50 °С. Колбу смывают 1 мл смеси гексана и этанола (1 : 1) и аликвоту вводят в хроматограф.

Экстракция симазина, атразина и очистка экстракта из маслосодержащего сырья (растения, цветки, семена). Измельченную навеску 50 г гомогенизируют со 150 мл ацетона и оставляют на 1 ч. Затем содержимое колбы фильтруют через фильтр с синей полосой. Фильтрат упаривают на ротационном испарителе до 15—20 мл, охлаждают, прибавляют 50 мл 0,1 н. соляной кислоты и оставляют на 1—1,5 ч. Затем содержимое колбы фильтруют. В фильтрат добавляют 5 мл 1 н. едкого

натра и переносят на делительную воронку на 1 000 мл. Из полученного раствора симм-триазины экстрагируют хлороформом трижды по 50 мл. Экстракты объединяют, высушивают над безводным сульфатом натрия и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани 50 °С. Колбу смывают 1 мл смеси гексана и этилового спирта (1 : 1) и аликвоту вводят в хроматограф.

Экстракции симазина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезоранила, метазина, метопротрина и очистка экстракта из почвы [1, 7, 8]. Пробу почвы 20 г помещают в круглодонную колбу на 200—300 мл, приливают 4—5 мл дистиллированной воды, через 20—30 мин приливают 70 мл ацетона и кипятят в течение 1 ч с обратным холодильником при температуре бани 70—75 °С. Необходимо следить за током воды в холодильнике, чтобы предупредить испарение ацетона через холодильник. Колбу охлаждают до комнатной температуры, содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр. Колбу ополаскивают 15—20 мл ацетона и этим же ацетоном промывают почву на фильтре [8]. Объединяют ацетоновый экстракт, а затем концентрируют его на ротационном вакуумном испарителе до 1—2 мл. В колбу добавляют 30 мл 0,1 н. HCl. Раствор фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку и промывают колбу и фильтр двумя порциями по 15 мл, солянной кислоты. К солянокислому раствору добавляют 2 мл 4 н. раствора КОН до pH 8—10. Гербициды извлекают из водного раствора двойной экстракцией хлороформом порциями по 30 мл. После разделения слоев водный слой отбрасывают, а объединенный хлороформный слой сушат над безводным сульфатом натрия. Высушенный экстракт фильтруют в грушевидную колбу на 25 мл и порциями отгоняют растворитель с помощью ротационного вакуумного испарителя. Последнюю порцию хлороформа отгоняют досуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 мл ацетона, колбу закрывают пришлифованной пробкой и тщательно обмывают стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят 2—5 мкл полученного раствора [1, 7].

Гербициды из почвы можно экстрагировать также холодным ацетоном. В этом случае к увлажненной 10 мл воды навеске почвы (50 г) добавляют 100 мл ацетона и экстрагируют пестициды с помощью механического встряхивания пробы 3 раза по одному часу тем же растворителем (100 и 50 мл). Далее поступают, как описано выше.

Экстракция карагарда, мезоранила, семерона и очистка экстракта из почвы [2, 5]. Пробу 100 г воздушно-сухой почвы растирают в ступке, просеивают через сито, увлажняют 20 мл воды, заливают смесью гексаиа с ацетоном (1 : 1) до покрытия почвы и оставляют на ночь. Экс-

тракт фильтруют, хроматографируют через колонку с окисью алюминия и активированным углем марки БАУ, а затем сушат безводным сернокислым натрием. Очищенную таким образом пробу упаривают досуха в концентраторе, смывают со стенок 1 мл смеси гексана и этилового спирта и вводят в хроматограф аликвотную часть.

Экстракция карагарда, мезоранила, семерона и очистка экстракта из растительных проб (яблоки, виноград, капуста) [2, 3, 5]. Измельченную пробу 25 г заливают гексаном или петролейным эфиром до покрытия пробы. Встряхивают 30 мин. Препарат экстрагируют органическим растворителем трижды по 50 мл. Раствор фильтруют через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха при температуре бани не выше 60 °С. К остатку прибавляют 2—3 мл 0,5 н. соляной кислоты, тщательно снимая остаток со стенок колбы, сливают раствор через слой ваты в делительную воронку. Колбу еще трижды ополаскивают по 1 мл соляной кислоты и сливают в ту же воронку. В делительную воронку приливают 5 мл 0,5 н. раствора едкого натра, а затем по каплям доводят раствор до щелочной реакции pH 8—9 (по индикаторной бумаге). Из водного раствора препарат экстрагируют трижды по 10—15 мл хлороформа, предварительно насыщенного водой. Отделяют органический слой, сушат безводным сульфатом натрия и упаривают досуха. (При определении карагарда к остатку прибавляют 0,1 н. раствор соляной кислоты и доводят pH раствора едким натром до 10—12).

Экстракция карагарда, мезоранила, семерона и очистка экстракта из виноградного сока [2], *мандаринов* [6]. Пробу 25 г заливают 25 мл хлороформа, встряхивают в делительной воронке и оставляют на ночь. Далее отделяют хлороформный слой, пропускают его через колонку с окисью алюминия и активированным углем, затем сушат безводным сульфатом натрия. Очищенную пробу упаривают досуха, смывают со стенок 1 мл гексана и аликвотную часть хроматографируют.

Экстракция карагарда, мезоранила, семерона и очистка экстракта из листьев винограда [2]. Пробу измельченных листьев 25 г заливают на ночь 50 мл гексана. После трехкратного экстрагирования экстракт встряхивают в делительной воронке с 50 мл 0,1 н. HCl. Солянокислый слой, содержащий триазины, отделяют от гексанового экстракта. Такое перераспределение препарата из гексанового экстракта в солянокислый раствор повторяют еще дважды. Объединенный солянокислый экстракт подщелачивают несколькими каплями 50 %-ного раствора едкого натра до pH 10—12 (по универсальному индикатору), экстрагируют хлороформ трижды по 20 мл. Объединенный хлороформный экстракт сушат

безводным сульфатом натрия и упаривают в концентраторе досуха. Содержимое колбы смывают со стенок 1 мл ацетона и хроматографируют.

Хроматографирование при газо-жидкостной хроматографии. Вводят в хроматограф 2—5 мкл гексан-этанольного (ацетонового) раствора. Условия хроматографирования приведены в таблице 37.

37. Условия хроматографирования *симм*-триазинов при газо-жидкостной хроматографии

Показатели хроматографирования	Неподвижная фаза				
	2,5 % карбовакса 20М + 2,5 % Аньезона L [1, 7]	3 % версамида 900[3]	5 % ХЕ-60 [2]	5 % SE-30 [3, 4]	2 % ПДЭГС [7]
1	2	3	4	5	6
Температурный режим, °С:					
испарителя	225	220	220	230	200
термостата колонок	225	185	200	190	180
Размеры колонки, см	170 × 0,35	100 × 0,3	200 × 0,3	100 × 0,3	150 × 0,35
Расход газов, мл/мин:					
азота	50	22	20	25	75
водорода	15	16	15	18	18
воздуха	150	400	400	400	180
Скорость протяжки ленты диаграммы, мм/мин	6	6	3,5	4	4
Рабочая шкала, А	$2{,}5\ 10^{-11}$	$1\ 10^{-10}$	$50\ 10^{-12}$ $100\ 10^{-12}$ $200\ 10^{-12}$	$100\ 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-10}$
Линейный диапазон детектирования, нг	1—80 для пропазина, атразина, симазина; 1—60 для прометрина, семерона; 2—60 для мезоранила метазина, метопротрина	1—100 для хлоркарагарда; 1—80 для мезоранила	1—5000 для хлоркарагарда	2—500 для прометрина и играна; 1—300 для симазина и атразина	1—100
Вводимый объем, мкл	3—5	3—5	3—5	2	2—5

Продолжение

1	2	3	4	5	6
Минимально детектируемое количество, нг	1	5	0,5—1	2 для играна и прометрина, 1 для симазина и мезоранила, 3 для карагарда	1—2
Время удерживания:					
пропазина	2 мин 33 с	4 мин 20 с	–	–	4 мин 33 с
атразина	3 мин 6 с	5 мин 10 с	–	8 мин 45 с	6 мин 10 с
симазина	3 мин 47 с	6 мин 10 с	–	8 мин 45 с	8 мин 10 с
прометрина	4 мин 58 с	6 мин	–	16 мин 30 с	6 мин 10 с
играна	–	–	–	18 мин 15 с	
хлоркарагарда	–	4 мин 40 с	7 мин 00 с	1 мин 48 с	
метоксикарагарда	–	3 мин 50 с	9 мин 00 с	–	
семерона	4 мин 51 с	6 мин 50 с	–	2 мин 00 с	9 мин 20 с
мезоранила	6 мин 37 с	9 мин 26 с	–	2 мин 36 с	17 мин 15 с
метопротрина	9 мин 50 с	–	–	–	31 мин 10 с
метазина	13 мин 10 с	–	–	–	29 мин 35 с

Количественное определение проводят методом сравнения высоты пика исследуемого вещества в пробе и известного количества стандарта. Количество препарата в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C\,H_2\,V_2}{H_{ст}\,V_1 P}, \text{ где}$$

C – количество препарата в стандартном растворе, введенного в хроматограф, нг;

$H_{ст}$ – высота пика стандартного раствора препарата, мм;

H_2 – высота пика препарата в пробе, мм;

V_1 – объем пробы, вводимый в хроматограф, мкл;

V_2 – объем анализируемой пробы, мл;

P – масса анализируемой пробы, г.

Другим вариантом является использование градуировочных коэффициентов для препарата. Для этого вводят в хроматограф от 2 до 10 мкл стандартных растворов. Расчет градуировочных коэффициентов (K) проводят по формуле:

$$K = \frac{1}{n}\left(\frac{H_1}{C\,V_1} + \frac{H_2}{C\,V_2} + \ldots + \frac{H_n}{C\,V_n}\right), \text{ где}$$

n – число вводимых проб стандартных растворов;

$H_1, H_2, \ldots, H_3$ – высоты пиков вещества, мм;

C – концентрация стандартных растворов, мкг/мл;

$V_1, V_2, \ldots, V_n$ – объем вводимого стандартного раствора, мкл

Для определения содержания препарата в пробе (X, мг/кг) методом абсолютной калибровки используют формулу:

$$X = \frac{H\,V}{K\,V_1\,P}, \text{ где}$$

H – высота пика, мм;

V – объем анализируемой пробы, мл;

K – градуировочный коэффициент, мм/нг;

V_1 – объем вводимой аликвоты в хроматограф, мкл;

P – масса анализируемой пробы, г.

Хроматографирование при тонкослойной хроматографии [3, 5]. Подготовленные и упаренные досуха экстракты проб наносят на пластинку «Силуфол» или КСК. Рядом микропипеткой наносят стандартные растворы препарата. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, в которую налит подвижный растворитель – смесь гексана и ацетона (10 : 3). Края пластинки погружают в растворитель не более чем на 0,5 см. После того как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают из камеры и оставляют на воздухе до полного испарения растворителя.

На пластинках «Силуфол» обнаружить препараты можно с помощью растворов бромтимолового синего и азотнокислого серебра или при последующем орошении 4 %-ным водным раствором лимонной кислоты. При наличии препаратов на пластинке проявляются синие пятна.

Пластинки с силикагелем КСК после камеры с подвижным растворителем высушивают при комнатной температуре, а затем помещают в эксикатор, содержащий равные объемы 3 %-ного раствора $KMnO_4$ и 12 %-ного раствора HCl. Через 3—5 мин пластинку вынимают и высушивают 10 мин при комнатной температуре. Затем пластинку опрыскивают раствором о-толидина. Триазины проявляются на хроматограмме в виде ярко-синих пятен (табл. 38).

38. Величины *Rf* триазинов в подвижном растворителе – смеси гексана и ацетона (10 : 3)

Препарат	Пластинки «Силуфол» [5]	Силикагель КСК [3]
Хлоркарагард	0,23 ± 0,05	0,52 ± 0,05
Метоксикарагард	0,59 ± 0,05	0,37 ± 0,05
Семерон	–	0,45 ± 0,04
Мезоранил	0,53 ± 0,05	0,70 ± 0,02

Количественное определение проводят путем сравнения площади и интенсивности окраски пятен проб и стандартов.

Содержанке препарата в пробе (X, мг/кг или мг/л) рассчитывают по формулам:

$$X = \frac{A}{P} \text{ или } X = \frac{B\,S_2}{P\,S_1}, \text{ где}$$

A – количество препарата, найденное путем визуального сравнения размера и интенсивности пятен пробы и стандартных растворов, мкг;

P – масса или объем анализируемой пробы, г или мл;

B – содержание препарата в стандартном растворе, мкг;

S_1 – площадь пятна стандартных размеров, мм^2;

S_2 – площадь пятна пробы, мм^2.

Обработка результатов анализа. Содержание препаратов в пробе рассчитывают по формулам, приведенным в данном методическом указании ранее.

gost.e-ecolog.ru